

DOCKET NO.: 220292US0SRD

COMMISSIONER FOR PATENTS ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

RE: Application Serial No.: 10/091,481

Applicants: Toshiro HIRAOKA, et al

Filing Date: March 7, 2002

For: METHOD OF MANUFACTURING COMPOSITE MEMBER, PHOTOSENSITIVE COMPOSITION, POROUS BASE MATERIAL, INSULATING BODY

AND COMPOSITE MEMBER

Group Art Unit: 1752

Examiner: Amanda WALKE

SIR:

Attached hereto for filing are the following papers:

PTO COVER LETTER, AMENDMENT CITED REFERENCE (1, ATTACHMENT TO AMENDMENT)

Our check in the amount of -0- is attached covering any required fees. In the event any variance exists between the amount enclosed and the Patent Office charges for filing the above-noted documents, including any fees required under 37 C.F.R 1.136 for any necessary Extension of Time to make the filing of the attached documents timely, please charge or credit the difference to our Deposit Account No. 15-0030. Further, if these papers are not considered timely filed, then a petition is hereby made under 37 C.F.R. 1.136 for the necessary extension of time. A duplicate copy of this sheet is enclosed.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, P.C.

OBLON
SPIVAK
MCCLELIAND

MAIER

NEUSTADT

P.C.

ATTORNEYS AT LAW
NORMAN F. OBLON

(703) 413-3000 NOBLON@OBLON.COM

ROLAND E. MARTIN (703) 412-6243

RMARTIN@OBLON.COM *BAR OTHER THAN VIRGINIA

Norman F. Oblon

Roland E. Martin

Registration No.: 48,082

Customer Number

22850

(703) 413-3000 (phone) (703) 413-2220 (fax)

1940 DUKE STREET ALEXANDRIA, VIRGINIA 22314 U.S.A.
TELEPHONE: 703-413-3000 FACSIMILE: 703-413-2220 WWW.OBLON.COM

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許山東公開番号 特開2002-285342

(P2002-285342A)

(43)公開日 平成14年10月3日(2002.10.3)

金知 工舱 士與余

(51) Int.CL?		織別記号	FΙ			ž·	-72-1 (参	考)
C23C	18/20		C23C 1	8/20		A	4K02	2
H05K	3/18		H05K	3/18		С	5E34	3 .
						E	5E34	6
	3/46		3/46			Ţ		
			審查請求	东韶 浆	菌泉項の数8	0	L (全 2	O M ()
(21)出癩番		特職2001 - 92715(P2001 - 92715)	(71)出廢人	00000307				
(22)出版日		平成13年3月28日(2001.3.28)	(72) 黎明者	株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号 ()発明者 平岡 俊郎				
		·	(10/)(193)	神奈川県	···· (川崎市幸区小 (芝研究開発セ		_ •	株
			(72)発明者	掛田 夢	之			
		•			《川崎市幸区小 《芝研究開発·2	-	-	外件
			(74)代建人	10005847	79			

最終頁に続く

(外6名)

(54) 【発明の名称】 複合部材の製造方法、磁光性組成物および多孔質基材

(57)【要約】

【課題】 絶縁体の基材に配線パターンが形成された複合部材の製造方法であって、感光層があっき液に溶解して剥離することなく、微細な三次元配線パターンを低コストで形成可能な複合部材の製造方法を提供する方法を提供する。

【解決手段】 (1)エネルギー線照射によりイオン交換性基を生成又は消失する感光性化合物と、架橋性基を有する架橋性化合物とを含有する感光層を総縁体に形成する工程、(2)前記感光層をバターン露光し、露光部にイオン交換性基を生成あるいは消失させて、イオン交換性基のバターンを形成する工程、(3)少なくとも露光部の感光層の架橋性化合物を架橋する工程。(4)前記パターン露光により形成したイオン交換性基のバターンに金属イオン又は金属コロイドを吸着せしめる工程、及び(5)前記金属イオン又は金属コロイドを吸着せしめたイオン交換性基のバターンに無電解めっきを縮して導電バターンを形成する工程を具備することを特徴とする。

と化学反応を生じることによりイオン交換性基を生成する。 さらには、エネルギー線照射によって光酸発生剤から発生した酸などと作用してイオン交換性基を生成するものであってもよい。

【0030】エネルギー線を吸収して単独でイオン交換性量を生成する感光性基あるいは感光性化合物としては、例えば、カルボン酸、スルホン酸あるいはシラノールのローニトロベンジルエステル誘導体はよびナフチルあるいはフタルイミドトリフルオロスルフォネート誘導体はよびナフチルあるいはフタルイミドトリフルオロスルフォネート誘導体10等が挙げられる。さらには、カルボン酸の1ertーブチルエステルの過酸化物のような過酸化エステル類を用いることもできる。過酸化エステル類にエネルギー線を照射した場合には、イオン交換性基のカルボキンル基が生成される。過酸化エステル類は、エネルギー線照射によってイオン交換性基と同時にラジカルを発生する。後述するようにこのラジカルは、架橋性基を架橋する作用も有するため大変有用である。

【0031】エネルギー線照射による化学反応をきっかけとする多段階反応によりイオン交換性基を生じるもの 20 としては、例えばキノンジアジド類が挙げられる。キノンジアジド類は、エネルギー線照射によりケテン中間体を生じ、このケテン中間体が引き続き水と反応することによってインデンカルボン酸類へと変化する。こうした段階を経て、カルボキシル基が生成される。具体的には、ベンゾキノンジアジド、ナフトキノンジアジド、およびアントラキノンジアジドなどのoーキノンジアジド 誘導体が挙げられる。

【0032】エネルギー線照射によって光酸発生剤から 発生した酸などと作用してイオン交換性基を生成するも 30 のとしては、例えば、カルボキシル基。フェノール性水 酸基、シラノール基などのイオン交換性基に保護基を導 入した基を有する化合物が挙げられる。この化合物を用 いる場合は、エネルギー線照射により酸を発生する光酸 発生剤を添加する。エネルギー線を照射することによっ て、光酸発生剤から酸が発生し、その発生した酸で保護 基が分解されてイオン交換性基が生成する。カルボキシ ル基の保護基としては、例えばtert‐ブチル基、t ertーブトキシカルボニル基や、テトラヒドロビラニ ル基などのアセタール基などが挙げられる。また、フェー40 ノール性水酸塩、シラノール基などの保護基としてはt ert-ブトキシカルボニル基などが挙げられ、ter t-プトキシカルボニルオキシ基として用いられる。 【0033】とうした保護差の脱保護のために好適な光 酸発生剤としては、CF,SO, p-CH,PhS O, p-NO, PhSO, 等を対アニオンとするオニ ウム塩、ジアゾニウム塩、ホスポニウム塩、ヨードニウ ム塩等の塩、トリアジン類。有機ハロゲン化合物。2-てトロベンジがして山木ン酸イステル糖 コミップ山木え

類、キノンジアジドスルホン酸エステル類などを用いる ことができる。

【①①34】具体的には、光酸発生剤としては例えば、 トリフェニルスルフォニウムトリフレート、ジフェニル ヨードニウムトリフレート、2、3、4、4ーテトラヒ ドロキシベンゾフェノシー4ーナフトキノンジアジドス ルフォネート、4-N-フェニルアミノ-2-メトキシ フェニルジアゾニウムスルフェート。ジフェニルスルフ **ォニルメタン。ジフェニルスルフォニルジアゾメタン、** ·ジフェニルジスルホン、α – メチルベンゾイントシレー ト、ピロガロールトリメシレート、ベンゾイントシレー ト、ナフタルイミジルトリフルオロメタンスルポネー ト、2 - [2 - (5 - メチルフラン - 2 - イル) エテニ ル] -4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリア ジン、2-[2-(フラン-2-イル)エテエル]-4、6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、 2 - [2 - (4 - ジェチルアミノ - 2 - メチルフェニル)エテニル]-4、6-ビス(トリクロロメチル)-ル)アミノ]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s ートリアジン・ジメチル確酸塩、2-「2-(3、4-ジメトキシフェニル) エテニル] -4、6-ビス(トリ クロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - ジメトキ シフェニル》-4、6-ビス(トリクロロメチル)-5 ートリアジン、2-メチルー4、6-ビス(トリクロロ メチル). - s - トリアジン、および2、4, 6 - トリス (トリクロロメチル) - s - トリアジンなどが挙げられ る。

【① ① 3 5 】 これらのなかでも、ヨードニウム塩やトリアジン類のように酸とラジカルとを発生するものが好ましい。こうした化合物からなる光酸発生剤は、架橋性化合物や架橋性基としてラジカル反応によって架橋するものを用いると、酸によるイオン交換性基の発生とラジカルによる架橋とを同時に行なうことが可能である。このため、効率よく高感度化を図ることができる。

【①①36】シラノール基やフェノール性水酸基が発生する系において、アルミニウムやジルコニウムなどのアセテルアセトナート誘導体との錯体を添加した場合には、発生したシラノール基やフェノール性水酸基と錯体とが作用して比較的強い酸が発生する。この酸は、さらにシラノール基やフェノール性水酸基を発生させ、あるいは、エボキシ基などの架橋性基を架橋させる。

【①①37】エネルギー線照射によりイオン交換性基を 消失する感光性化合物とは、照射前にはイオン交換性基 を有し、このイオン交換性基がエネルギー線照射によっ て脱離する、あるいは疎水性基に変化する化合物であ る。具体的には、脱炭酸反応を起こして分解し得るカル ボキシル基含有化合物が挙げられる。カルボキシル基含 互化合物としては、原基性化合物により的場合反応が進

10

は、カルボキシル基のα位またはβ位に電子吸引性基または不飽和結合を有するものが挙げられる。ここで、電子吸引性基は、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アリール基、カルボニル基、またはハロゲンであるものが好ました。

【0038】とのようなカルボキシル基含有化合物の具 体例としては、αーシアノカルボン酸誘導体、αーニト

- ロカルボン酸誘導体、α-フェニルカルボン酸誘導体、
- → およびβ、γ-オレフィンカルボン酸誘導体、インデンカルボン酸誘導体などが挙げられる。塩基性化合物として光塩基発生剤を用いた場合には、エネルギー線照射によって塩基が発生し、発生した塩基の作用によってカルボキシル基が脱炭酸して消失する。

【0039】光塩基発生剤としては、例えばコバルトアミン舗体、ケトンオキシムエステル類。0-ニトロベンジルカルバメート類などのカルバメート類、およびホルムアミド類などが挙げられる。具体的には、例えばみどり化学製NBC-101(CAS.No. [119137-03-0])などのカルバメート類を用いることができる。さらには、みどり化学製TPS-OH(CAS.No. [58621-56-0])などのトリアリールスルホニウム塩類を用いることもできる。

【0040】光塩基発生剤の代わりに、光酸発生剤と塩 基性化合物とを組み合わせて用いることもできる。この 場合には、エネルギー線を照射した部位においては、光 酸発生剤から酸が発生して塩基性化合物が中和される。 一方、未照射部位においては、塩基性化合物がカルボキ シル基含有化合物に作用して脱炭酸反応が進行してカル ボキシル基が消失する。これによって、照射部位にのみ 選択的にカルボキシル基を配置することが可能となる。 【① 0.4.1】添加する塩基性化合物としては、光酸発生 剤から放出される酸によって中和され、カルボキシル基 含有化合物の脱炭酸反応の触媒として作用するものであ れば任意のものを用いることができる。この塩基性化合 物は、有機化合物および無機化合物いずれでも構わない が、好ましいのは含窒素化合物である。具体的には、ア ンモニア、1級アミン類、2級アミン類、および3級ア ミン類等が挙げられる。これら光塩基発生剤や塩基性化 合物の含有量は、感光性組成物中()、1~3()重量%、 好ましくは(). 5~1.5重量%である。(). 1重量%未 46 編の場合には、脱炭酸反応が充分に進まなくなり。30 重量%を超えると、未露光部に残存するカルボキシル基 含有化合物の劣化を促すおそれがある。

【 0 0 4 2 】また、光酸発生剤と塩基性化合物とを組み合わせて用いる場合には、当然のことながら、光酸発生剤から発生し得る酸の量は、塩基性化合物の塩基の量よりも多く、具体的には1当量以上、さらには1.2当置以上であることが好ましい。ここで当量とは、以下の式であわるもの表表である。

酸発生剤から発生する酸の数×発生する酸の価数)÷ (塩基性化合物のモル数×塩基性化合物の価数) なお、後工程で金属イオンや金属コロイドを吸着させる 酸や無電解めっきの際に、感光層はアルカリまたは酸性 の水溶液中に曝される。イオン交換反応によりイオン化 した感光層は水溶液に溶解しやすいため、基材としての 総繰体から剥離しやすくなる。そこで、基材からの剥離 を防ぐためにイオン交換性基を生成あるいは消失する基 がポリマーなどの高分子化合物等に担持、あるいは結合 されているものが好ましく、イオン交換性基を生じる基 が高分子化合物に共有結合によって化学的に結合してい るのが最も好ましい。

【0044】ポリマーや高分子化合物としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、キシレノールノボラック樹脂、ビニルフェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂等のフェノール系樹脂やポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアクリル酸エステル誘導体、およびポリシロキサン誘導体等が挙げられる。

20 【0045】イオン交換性基のボリマー中における導入 置が少なすぎる場合には、金属イオンや金属コロイドを 充分に吸着させることが困難となる。一方、導入率が多 すぎる場合には、めっき液などへ溶解や膨調しやすくな るうえ、作製した複合部材が吸湿しやすくなり、絶縁不 良などの不具合を起こしやすくなる。これらを考慮する と、イオン交換性基を生成あるいは消失する基のボリマ ー中における導入置は、5~300%の範囲内であることが好ましく、30~70%の範囲内とすることがより 好ましい。ここでの導入率とは以下の式で表される。

【 ① ① 4 6 】導入率 (%) = (イオン交換性基を生成あるいは消失する基の数) ÷ (ポリマーのモノマー単位の数) × 1 ① ①

イオン交換性基としては、陽イオン交換性基であるものが、金属イオンとのイオン交換を行ないやすいため好ましい。こうした陽イオン交換性基としては、例えばカルボキシル基およびその塩である-SO。X基、リン酸基およびその塩である-SO。X基、シラノール基およびその塩である-SiOX基、フェノール性水酸基およびその塩である-siOX基、フェノール性水酸基およびその塩である-ゅ-OX(Xは水素原子、アルカリ金属やアルカリ土類金属および周期率衰!、II族に属する典型金属、およびアンモニウム基から選択される。Φは2価の芳香環)などが好ましい。

【① 0.4.7】また、前述の陽イオン交換性基のうちでも、水中でのイオン解離定数から求めたp K a 値が7. 2以下を呈するのものがより好ましい。p K a 値が7. 2を越えたものであると、引き続いて行なわれる金属イオンあるいは金属コロイドを吸着させる工程(工程(4.1.1)において、単位商標当たりの吸音器が小力に、